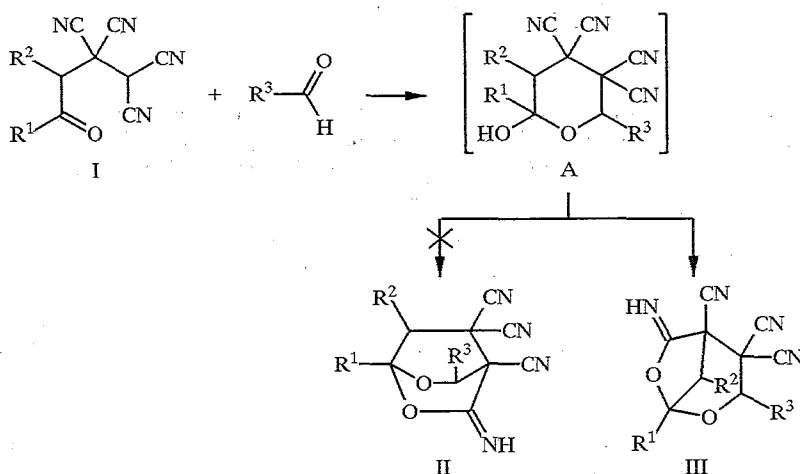


Я. С. Каюков, П. М. Лукин, О. Е. Насакин, В. Н. Хрусталеv,
В. Н. Нестеров, М. Ю. Антипин, В. В. Шевердов

УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 4-ОКСОАЛКАН-1,1,2,2-ТЕТРАКАРБОНИТРИЛОВ С АЛЬДЕГИДАМИ

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что при реакции 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с альдегидами образуются 6-имино-2,7-диоксабицикло[3.2.1]октан-4,4,5-трикарбонитрилы, а не 3-имино-2,6-диоксабицикло[2.2.2]октан-4,8,8-трикарбонитрилы, как предполагалось.

Ранее сообщалось [1], что при взаимодействии 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с альдегидами образуются 3-имино-2,6-диоксабицикло[2.2.2]октан-4,8,8-трикарбонитрилы (II), структура которых была представлена на основании данных ИК, ЯМР ^{13}C и масс-спектров.



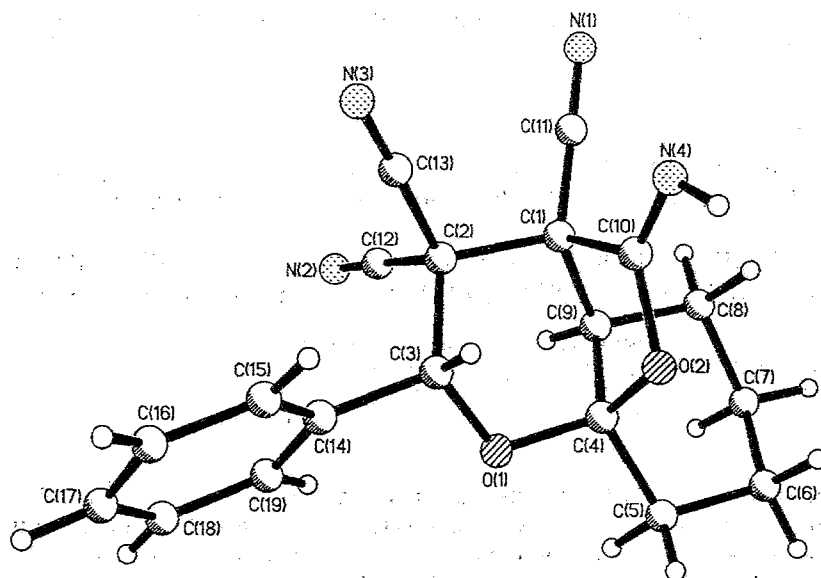
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}; \text{R}^3 = \text{Ar}$

Недавно нами было показано [2], что при взаимодействии соединений I с 1,3,5-триарил-2,4-дiazапента-1,4-диенами в качестве промежуточных соединений образуются 2-арил-5,6-диалкил-6-гидроксипиперидин-3,3,4,4-тетракарбонитрилы, строение которых таково, что предпочтительным оказывается 1,3-взаимодействие гидроксильной и цианогруппы. Этот факт привел нас к мысли, что и при взаимодействии соединений I с альдегидами в интермедиате A имеет место подобное 1,3-взаимодействие, в результате которого образуются не 3-имино-2,6-диоксабицикло[2.2.2]октан-4,8,8-трикарбонитрилы (II), а 6-имино-2,7-диоксабицикло[3.2.1]октан-4,4,5-трикарбонитрилы (III). Правомoрность предположения была подтверждена рентгеноструктурными исследованиями монокристалла соединения III [$\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$] (рис.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение III [$\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$] получено по методике [1].

Рентгеноструктурные исследования соединения III [$\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$]. Кристаллы моноклинные, пространственная группа $\text{P}2_1/\text{c}$, при -80°C $a = 7,583(1)$, $b = 10,931(3)$, $c = 20,109(4)$ Å, $\beta = 93,15(2)^\circ$, $V = 1664,3(6)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ввч}} = 1,324$ г/см³. Параметры элементар-



Строение молекулы

6-имино-1,8-тетраметилен-3-фенил-2,7-диоксабицикло[3.2.1]октан-4,4,5-трикарбонитрила

Таблица 1

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и коэффициент эквивалентного изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) 6-имино-1,8-тетраметилен-3-фенил-2,7-диоксабицикло[3.2.1]октан-4,4,5-трикарбонитрила

Атом	x	y	z	U_{eq}
O(1)	4630(2)	6960(1)	2742(1)	32(1)
O(2)	3741(2)	8651(1)	2082(1)	33(1)
N(1)	-1954(3)	8706(2)	2818(1)	53(1)
N(2)	1029(3)	5708(2)	3823(1)	63(1)
N(3)	1873(3)	9495(2)	4280(1)	65(1)
N(4)	2021(3)	10271(2)	2465(1)	40(1)
C(1)	1335(3)	8114(2)	2702(1)	29(1)
C(2)	2274(3)	7776(2)	3400(1)	31(1)
C(3)	4330(3)	7700(2)	3308(1)	30(1)
C(4)	3661(3)	7325(2)	2146(1)	30(1)
C(5)	4518(3)	6732(2)	1570(1)	39(1)
C(6)	3414(4)	6892(3)	917(1)	47(1)
C(7)	1511(3)	6497(3)	992(1)	49(1)
C(8)	647(3)	7221(2)	1532(1)	40(1)
C(9)	1698(3)	7081(2)	2203(1)	31(1)
C(10)	2365(3)	9164(2)	2404(1)	30(1)
C(11)	-523(3)	8437(2)	2765(1)	34(1)
C(12)	1567(3)	6609(2)	3646(1)	38(1)
C(13)	2002(3)	8748(2)	3897(1)	40(1)
C(14)	5409(3)	7233(2)	3906(1)	33(1)
C(15)	6226(3)	8086(2)	4333(1)	43(1)
C(16)	7260(4)	7706(3)	4884(1)	53(1)
C(17)	7510(4)	6483(3)	5004(1)	56(1)
C(18)	6714(4)	5631(3)	4580(1)	53(1)
C(19)	5656(3)	5998(2)	4032(1)	41(1)

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в молекуле 6-имино-1,8-тетраметилен-3-фенил-2,7-диоксацикло[3.2.1]октан-4,4,5-трикарбонитрила

Связь	Длина, Å	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
O(1)—C(3)	1,424(2)	C(21)—O(22)—C(23)	106,0(2)	C(10)—N(1)—C(2)	121,5(2)
O(1)—C(4)	1,428(2)	C(3)—O(1)—C(4)	114,5(2)	C(10)—O(2)—C(4)	109,2(2)
O(2)—C(10)	1,377(3)	C(11)—C(1)—C(10)	111,5(2)	C(11)—C(1)—C(9)	116,0(2)
O(2)—C(4)	1,456(3)	C(10)—C(1)—C(9)	100,4(2)	C(11)—C(1)—C(2)	111,6(2)
N(1)—C(11)	1,135(3)	C(10)—C(1)—C(2)	107,9(2)	C(9)—C(1)—C(2)	108,6(2)
N(2)—C(12)	1,131(3)	C(12)—C(2)—C(13)	109,1(2)	C(12)—C(2)—C(1)	110,1(2)
N(3)—C(13)	1,131(3)	C(13)—C(2)—C(1)	111,0(2)	C(12)—C(2)—C(3)	111,8(2)
N(4)—C(10)	1,245(3)	C(13)—C(2)—C(3)	107,0(2)	C(1)—C(2)—C(3)	107,9(2)
C(1)—C(11)	1,464(3)	O(1)—C(3)—C(14)	110,0(2)	O(1)—C(3)—C(2)	109,0(2)
C(1)—C(10)	1,529(3)	C(14)—C(3)—C(2)	114,9(2)	O(1)—C(4)—O(2)	109,3(2)
C(1)—C(9)	1,545(3)	O(1)—C(4)—C(5)	107,5(2)	O(2)—C(4)—C(5)	109,9(2)
C(1)—C(2)	1,582(3)	O(1)—C(4)—C(9)	110,3(2)	O(2)—C(4)—C(9)	103,1(2)
C(2)—C(12)	1,480(3)	C(5)—C(4)—C(9)	116,6(2)	C(4)—C(5)—C(6)	111,9(2)
C(2)—O(13)	1,480(3)	C(7)—C(6)—C(5)	111,1(2)	C(8)—C(7)—C(6)	111,7(2)
C(2)—C(3)	1,582(3)	C(7)—C(8)—C(9)	110,6(2)	C(4)—C(9)—C(8)	112,2(2)
C(3)—C(14)	1,506(3)	C(4)—C(9)—C(1)	97,5(2)	C(8)—C(9)—C(1)	113,2(2)
C(4)—C(5)	1,505(3)	N(4)—C(10)—O(2)	127,7(2)	N(4)—C(10)—C(1)	125,2(2)
C(4)—C(9)	1,523(3)	O(2)—C(10)—C(1)	107,1(2)	N(1)—C(11)—C(1)	178,8(2)
C(5)—C(6)	1,527(3)	N(2)—C(12)—C(2)	178,7(3)	N(3)—C(13)—C(2)	176,9(3)
C(6)—C(7)	1,522(4)	C(19)—C(14)—C(15)	119,3(2)	C(19)—C(14)—C(3)	122,6(2)
C(7)—C(8)	1,521(4)	C(15)—C(14)—C(3)	118,1(2)	C(16)—C(15)—C(14)	120,5(2)
C(8)—C(9)	1,536(3)	C(17)—C(16)—C(15)	120,0(2)	C(16)—C(17)—C(18)	119,9(2)
C(14)—C(19)	1,385(3)	C(17)—C(18)—C(19)	120,7(3)	C(14)—C(19)—C(18)	119,6(2)
C(14)—C(15)	1,390(3)				
C(15)—C(16)	1,384(4)				
C(16)—C(17)	1,371(4)				
C(17)—C(18)	1,378(4)				
C(18)—C(19)	1,387(4)				

ной ячейки и интенсивности 3298 отражений измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Syntex P2₁ ($T = -80^\circ\text{C}$, $\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода, локализованные объективно в разностном Фурье-синтезе, уточнены в изотропном приближении. Окончательные факторы расходимости $R_1 = 0,051$ по 3003 независимым отражениям с $I > \sigma(I)$ и $wR_2 = 0,140$ по всем 3022 независимым отражениям. Все расчеты проведены на IBM PC/AT-486 по программам SHELXTL PLUS и SHELXL-93. Координаты атомов, длины связей и валентные углы приведены в табл. 1 и 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Насакин О. Е., Николаев Е. Г., Терентьев П. Б., Булай А. Х., Хаскин Б. А., Дагер К. // ХГС. — 1984. — № 11. — С. 1462.
- Каюков Я. С., Насакин О. Е., Урман Я. Г., Хрусталева В. Н., Нестеров В. Н., Антипин М. Ю., Лыщиков А. Н., Лукин П. М. // ХГС. — 1996. — № 10. — С. 1395.

Чувашский государственный университет,
Чебоксары 428015.

Поступило в редакцию 24.10.96